

Ж. Б. Будаев (асп.)¹, Л. Л. Коробицына (к.х.н., доц.)²,
Я. Е. Барбашин (н.с.)², А. В. Восмериков (д.х.н., проф.)^{1, 2}

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Mo/ZSM-5 КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет,
кафедра высокомолекулярных соединений и нефтехимии
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36; e-mail: budaev17@mail.ru

² Институт химии нефти Сибирского отделения Российской Академии наук,
лаборатория каталитической переработки легких углеводородов
634021, г. Томск, пр. Академический, 4; e-mail: kll@ipc.tsc.ru

Zh. B. Budaev¹, L. L. Korobitsyna², Ya. E. Barbashin², A. V. Vosmerikov²

STUDY OF PHYSICOCHEMICAL AND CATALYTIC PROPERTIES OF Mo/ZSM-5 CATALYST IN THE PROCESS OF NONOXIDATIVE METHANE CONVERSION

¹ Tomsk State University

36, Prospekt Lenina Str., 634050, Tomsk, Russia; e-mail: budaev17@mail.ru

² Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
4, Akademicheskii Prospekt Str., 634055, Tomsk, Russia; e-mail: kll@ipc.tsc.ru

Исследовано влияние природы структурообразующих добавок (бикарбонат аммония, гексаметилендиамин, нанопорошок углерода) на физико-химические и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов и катализаторов, приготовленных на их основе. Синтезированные цеолиты исследовались методами ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, синхронного термического анализа, низкотемпературной адсорбции азота и термопрограммируемой десорбции аммиака. Показано, что активность микропористого катализатора, полученного на основе синтезированного с гексаметилендиамином цеолита, снижается в процессе конверсии метана быстрее, чем активность катализатора, приготовленного на основе цеолита, синтезированного с бикарбонатом аммония. Установлено, что создание дополнительной мезопористой структуры цеолитных катализаторов приводит к повышению эффективности их работы, включая увеличение длительности каталитического действия.

Ключевые слова: дегидроароматизация метана; карбид молибдена; кислотность; кокс; металлцеолитные катализаторы; микро-мезопористая структура; цеолит ZSM-5.

The influence of the nature of the structure-forming additive (ammonium bicarbonate, hexamethylenediamine, carbon nanopowder) on the physicochemical and catalytic properties of high-silica zeolites and catalysts prepared on their basis during the non-oxidative conversion of methane has been studied. The synthesized zeolites were studied by IR spectroscopy, X-ray diffraction analysis, differential thermal analysis, low-temperature nitrogen adsorption and temperature-programmed ammonia desorption. It has been shown that the activity of the microporous catalyst prepared on the basis of the zeolite synthesized with hexamethylenediamine decreases faster during methane conversion than the activity of the catalyst prepared on the basis of the zeolite synthesized with ammonium bicarbonate. It has been established that the creation of an additional mesoporous structure of zeolite catalysts leads to an increase in the efficiency of their operation, including an increase in the duration of the catalytic action.

Key words: coke; metal zeolite catalysts; methane dehydroaromatization; micro-mesoporous structure; molybdenum carbide; ZSM-5 zeolite.

Дата поступления 15.10.22

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти Сибирского отделения РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Быстрая потеря активности 4%Mo/ZSM-5 катализаторами в процессе превращения метана в ароматические углеводороды является одной из основных проблем, препятствующих их практическому использованию. Наиболее распространенной причиной дезактивации катализаторов, приводящей к снижению их активности в процессе эксплуатации, является образование углеродистых отложений^{1–4}. С целью улучшения характеристик катализаторов в последние годы предпринимаются различные подходы, в том числе использование в качестве носителя активных компонентов цеолитов с иерархической системой пор^{5–11}. Формирование вторичной мезопористости улучшает дисперсность активного компонента и облегчает диффузию исходных реагентов и образующихся продуктов.

Целью настоящей работы является исследование влияния природы темплата, используемого для синтеза микропористых и микро-мезопористых цеолитов, на активность полученных на их основе 4%Mo/ZSM-5 катализаторов, а также на природу и количество коксовых отложений, образующихся на поверхности катализаторов.

Материалы и методы исследования

Цеолиты ZSM-5 с микропористой и микро-мезопористой структурой с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40$ получали методом гидротермальной кристаллизации из щелочных алюмокремнегелей. В качестве структурообразующих добавок при синтезе цеолитов использовались гексаметилендиамин (ГМДА) и бикарбонат аммония (БКА). Для создания дополнительной мезопористой структуры в цеолите к реакционной смеси при синтезе добавляли технический углерод марки П354 в количестве 1% мас. от массы образующегося цеолита.

Состав реакционного геля соответствовал формулам:

$17.5 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot (6.1–9.3) \text{R} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{SiO}_2 \cdot (2500–3000)\text{H}_2\text{O}$, где R – ГМДА;

$(5–25) \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot (3.0–8.0) \text{R} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{SiO}_2 \cdot (600–3500)\text{H}_2\text{O}$ в случае использования БКА.

Кристаллизацию проводили при температуре 160–175 °С в течение 24–72 ч. После окончания кристаллизации твердую фазу отделяли от жидкой фильтрованием, отмывали от избытка щелочи

The work was carried out within the framework of the state task of the Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

дистиллированной водой и высушивали при 100 °С в атмосфере воздуха в течение 8 ч. Для удаления органического и углеродного темплатов образцы прокаливали при 550 °С в течение 16 ч в атмосфере воздуха. Полученную после кристаллизации натриевую форму цеолита переводили в аммонийную форму путем обработки 25%-ным раствором хлорида аммония на водяной бане при 90 °С в течение 2 ч при постоянном перемешивании. После ионного обмена цеолит отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали дистиллированной водой, высушивали 6 ч при 100 °С.

Качество синтезированных цеолитов контролировали с помощью методов ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. ИК-спектры образцов снимали на ИК-Фурье спектрометре «Nicolet 5700» в области 2000–400 см^{–1}. Степень кристалличности определяли по методике, описанной в работе¹². Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре DISCOVER D8 (Bruker) в диапазоне углов 10–70 °. Морфологию и размер кристаллов образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе JEOL JSM-6490LV. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 10 мм. Кислотные характеристики образцов исследовали методом термoprogramмированной десорбции (ТПД) аммиака, позволяющим определить распределение кислотных центров по силе и их концентрацию. Оценку параметров пористой структуры и определение площади удельной поверхности образцов проводили на автоматизированной сорбционной установке TriStar II (3020). Удельная поверхность рассчитывалась по изотерме низкотемпературной сорбции паров азота (метод БЭТ).

Катализаторы 4%Mo/ZSM-5 готовили методом сухого механического смешения порошка соответствующего цеолита с наноразмерным порошком Мо в шаровой вибрационной мельнице КМ-1 в течение 4 ч, после чего полученные смеси прокаливали при температуре 550 °С в течение 4 ч. Процесс неокислительной конверсии метана (степень чистоты 99.95% об.) проводили в установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора при температуре 750 °С и атмосферном давлении, объемная скорость подачи метана составляла 1000 ч^{–1}. Объем загружаемого в реактор

катализатора составлял 1.0 см^3 , размер его гранул – $0.5\text{--}1.0 \text{ мм}$. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии.

Образование коксовых отложений и их природу изучали с помощью метода термического анализа на дериватографе D фирмы MOM (Венгрия) в интервале температур $20\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$. Образец ($100\text{--}200 \text{ мг}$) в платиновом тигле нагревали на воздухе со скоростью $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ (чувствительность 50 мг).

Результаты и их обсуждение

Исследование синтезированных микропористых и микро-мезопористых цеолитов методом ИК-спектроскопии показало, что их спектры имеют полосы поглощения, характерные для цеолитов структурного типа ZSM-5. Результаты РФА подтверждают принадлежность полученных цеолитов к этому типу цеолита. Степень кристалличности цеолитов, синтезированных со структурообразующей добавкой ГМДА, составила 100% , тогда как степень кристалличности цеолитов, полученных со структурообразующей добавкой БКА, была равна 90% . Использование углерода при синтезе цеолита для формирования мезопор не приводит к разрушению его кристаллической структуры и не оказывает влияния на кристалличность полученных цеолитов.

Результаты текстурных характеристик исследуемых катализаторов приведены в табл. 1.

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что образец, полученный на основе микропористого цеолита с использованием БКА, характеризуется большими значениями площади удельной поверхности и объемом микропор, и меньшими значениями общего объема пор и мезопор по сравнению

с образцом, полученным с использованием ГМДА. Для катализатора, полученного на основе цеолита, при синтезе которого использовался углерод, характерно повышение объема мезопор и незначительное увеличение объема микропор по сравнению с микропористым цеолитным катализатором. Образцы, при приготовлении которых использовался цеолит, синтезированный с БКА, обладают меньшим средним размером пор по сравнению с катализаторами, полученными на основе цеолита, синтезированного с ГМДА.

В табл. 2 приведены кислотные характеристики Мо-содержащих катализаторов, полученных на основе цеолитов, синтезированных с различными структурообразователями, в том числе с использованием технического углерода.

Исследование кислотных свойств Мо-содержащих катализаторов показало, что образец, полученный на основе цеолита, синтезированного с ГМДА характеризуется меньшей силой высокотемпературных кислотных центров и имеет меньшее количество обоих типов кислотных центров по сравнению с образцом, приготовленным на основе цеолита, синтезированного с БКА. Дополнительное образование мезопор при использовании в процессе синтеза цеолита технического углерода приводит к снижению концентрации сильнокислотных центров в обоих катализаторах, но наиболее существенно в случае использования структурообразователя БКА. Различия в кислотных характеристиках полученных цеолитов связаны с распределением в их структуре атомов алюминия, которое зависит от природы структурообразующей добавки, используемой при синтезе.

Результаты испытаний катализаторов $4\%\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ и $4\%\text{Mo}/\text{ZSM-5}/1\%\text{C}$, синтезированных с использованием различных структуро-

Таблица 1

Текстурные характеристики катализаторов

Катализатор	$S_{уд}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Суммарный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Объем мезопор, $\text{см}^3/\text{г}$	Объем микропор, $\text{см}^3/\text{г}$	Средний размер пор, нм
$4\%\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ (ГМДА)	283	0.17	0.049	0.107	2.3
$4\%\text{Mo}/\text{ZSM-5}/1\%\text{C}$ (ГМДА)	291	0.18	0.056	0.109	2.5
$4\%\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ (БКА)	306	0.14	0.013	0.127	1.8
$4\%\text{Mo}/\text{ZSM-5}/1\%\text{C}$ (БКА)	326	0.15	0.015	0.133	2.0

Таблица 2

Кислотные характеристики цеолитных катализаторов

Катализатор	Температура, $^\circ\text{C}$		Концентрация, мкмоль/г		
	T_I	T_{II}	C_I	C_{II}	C_Σ
$4\%\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ (ГМДА)	200	440	681	264	945
$4\%\text{Mo}/\text{ZSM-5}/1\%\text{C}$ (ГМДА)	200	425	620	256	876
$4\%\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ (БКА)	200	460	981	469	1450
$4\%\text{Mo}/\text{ZSM-5}/1\%\text{C}$ (БКА)	200	440	895	417	1312

Примечание. T_I и T_{II} – температуры максимума низко- и высокотемпературных пиков соответственно; C_I , C_{II} и C_Σ – концентрации слабых, сильных и суммарная кислотных центров, соответственно

образующих добавок, в процессе неокислительной конверсии метана приведены на рис. 1.

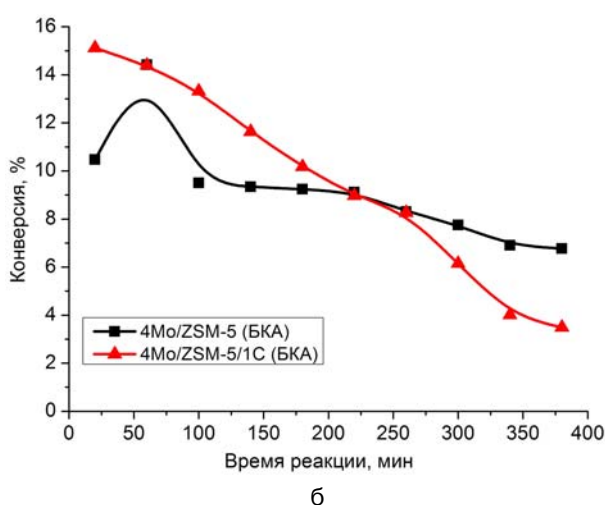
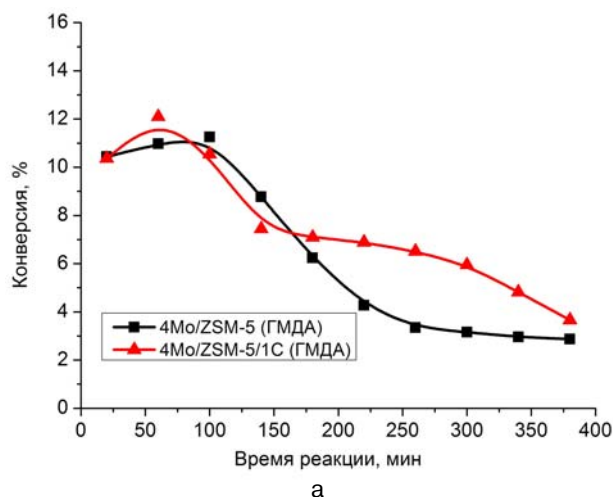


Рис. 1. Изменение конверсии метана со временем работы 4%Mo/ZSM-5 и 4%Mo/ZSM-5/1%С катализаторов, синтезированных с использованием ГМДА (а) и БКА (б), в процессе неокислительной конверсии метана

Проведенные исследования показали, что катализаторы, полученные на основе микропористых цеолитов с использованием БКА и ГМДА, отличаются по своей активности в процессе дегидроароматизации метана. Так, катализатор, приготовленный на основе микропористого цеолита, синтезированного с использованием БКА в качестве структурообразующей добавки, характеризуется более высокой активностью по сравнению с катализатором, полученным с использованием ГМДА. Различия в каталитической активности могут быть связаны как с кислотными характеристиками цеолитов, используемых для приготовления Мо-содержащих катализаторов, так и с различиями в размере и морфологии их кристаллов. Из представленных на рис. 1 данных, видно, что в обоих случаях активность и стабильность катализаторов повышается при создании дополнительной мезопористой структуры в цеолитах, что мо-

жет быть обусловлено улучшением дисперсии молибдена в объеме катализаторов. Кроме того, наличие мезопор в структуре Мо/ZSM-5 катализатора облегчает массоперенос продуктов реакции из микропор, что приводит к снижению образования коксовых отложений и повышению стабильности их работы. Максимальная конверсия метана (15.1%) наблюдается на катализаторе, полученном на основе цеолита, синтезированного с добавкой БКА и технического углерода, в то время, как на катализаторе, приготовленном с использованием цеолита, полученного с добавкой ГМДА и технического углерода, конверсия не превышает 12.0% (рис. 1). В тоже время можно отметить, что активность катализатора 4%Mo/ZSM-5/1%С (БКА) снижается более резко по сравнению с образцом 4%Mo/ZSM-5 (БКА) после 260 мин реакции.

На рис. 2 показано изменение суммарного выхода этана и этилена, образующихся на исследуемых катализаторах, в ходе протекания процесса превращения метана. Видно, что со временем реакции их выход постоянно растет. Наименьшее количество этана и этилена образуется на катализаторе 4%Mo/ZSM-5 (ГМДА), а на образцах 4%Mo/ZSM-5/1%С (ГМДА) и 4%Mo/ZSM-5 (БКА) суммарный выход этана и этилена очень близок.

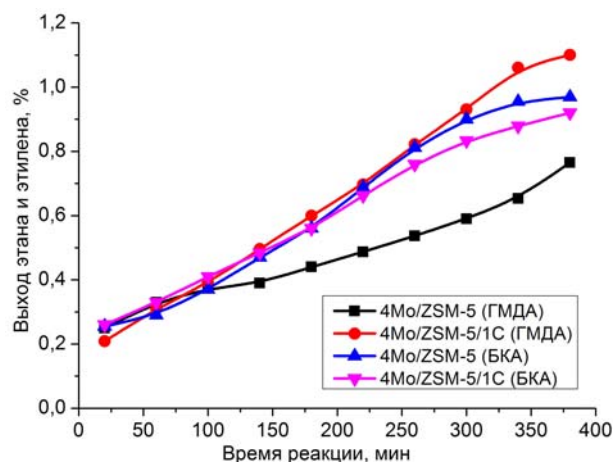
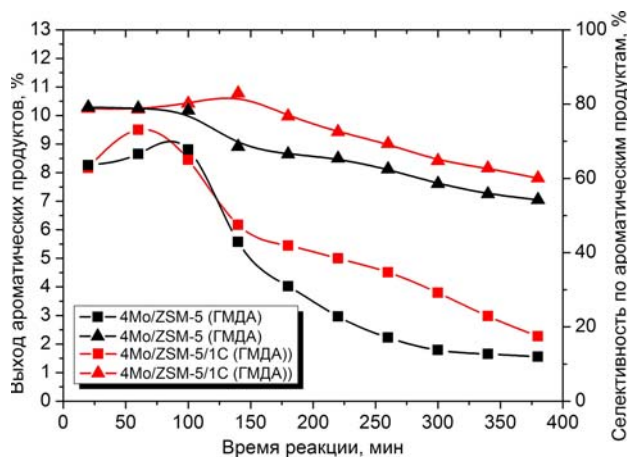


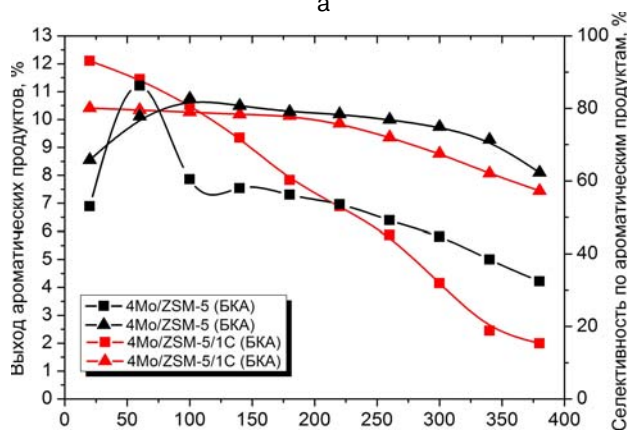
Рис. 2. Изменение суммарного выхода этана и этилена на катализаторах, полученных с использованием цеолитов с микро- и микро-мезопористой структурой, в процессе конверсии метана

В составе жидких продуктов превращения метана имеются только ароматические углеводороды, преимущественно бензол и нафталин, в значительно меньшем количестве присутствует толуол. Наибольший выход ароматических углеводородов наблюдается в первые 140 мин реакции на всех исследуемых катализаторах, после чего происходит постепенное снижение их образования (рис. 3). На катализаторе 4%Mo/ZSM-5/1%С (БКА) образуется наибольшее количество ароматических углеводородов.

тических продуктов, но со временем их выход падает более резко, чем на образце 4%Mo/ZSM-5 (БКА). В начале процесса на катализаторе 4%Mo/ZSM-5/1%С (ГМДА) образуется наименьшее количество аренов, однако в ходе реакции выход аренов на этом образце снижается медленнее, чем на катализаторе 4%Mo/ZSM-5 (ГМДА). Катализаторы, полученные на основе синтезированных с использованием БКА цеолитов, характеризуются более высоким выходом аренов на протяжении всего времени их испытания.



а

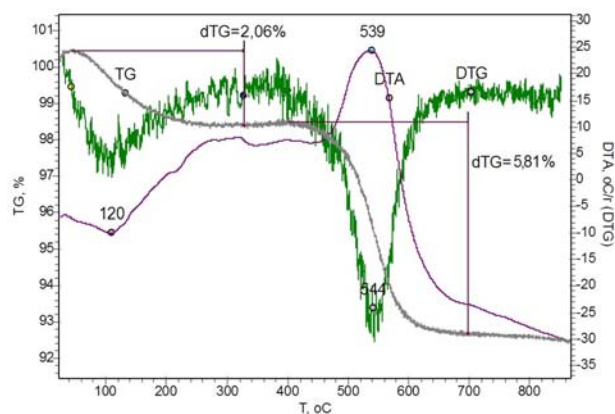


б

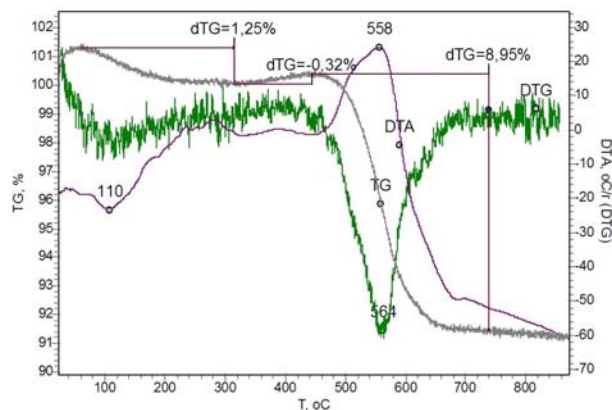
Рис. 3. Выход (●) и селективность (▲) образования ароматических углеводородов в процессе превращения метана на микро- и микро-мезопористых катализаторах, полученных на основе цеолитов, синтезированных с ГМДА (а) и БКА (б)

Данные по изменению селективности образования ароматических углеводородов на исследуемых катализаторах в ходе протекания процесса превращения метана показывают, что изменение структурообразующей добавки при синтезе цеолита или создание дополнительной мезопористости в цеолите существенно не влияют на селективность образования ароматических углеводородов (рис. 3). Так, на протяжении всего процесса на всех катализаторах наблюдается снижение селективности от 80 до 55 %.

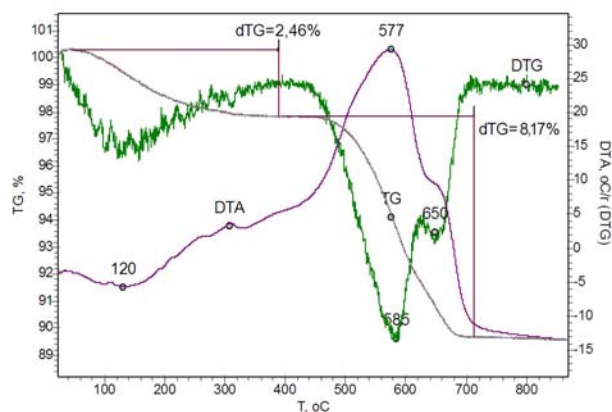
Катализаторы после 380 мин работы выгружались из реактора и подвергались в атмосфере воздуха синхронному термическому анализу, результаты которого приведены на рис. 4 и в табл. 3. На всех образцах с повышением температуры от комнатной до 335 °С наблюдалось удаление адсорбированной воды, сопровождаемое уменьшением массы образцов, с эндоэффектами около 110–120 °С и соответствующими максимумами на кривых ДТГ. При дальнейшем повышении температуры в интервале 335–444 °С регистрируется увеличение массы образцов, обусловленное окислением карбида молибдена и образованием его оксида.



а



б



в

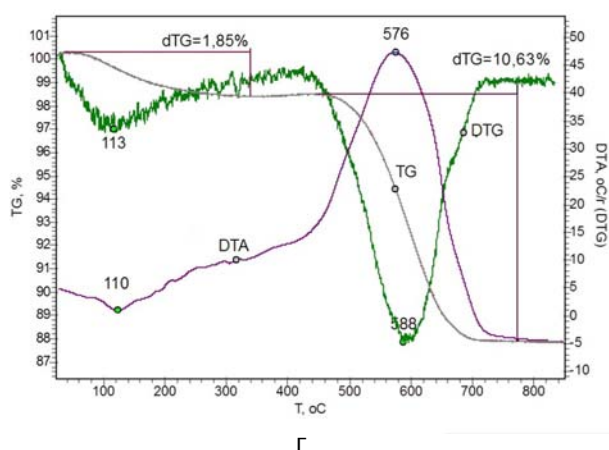
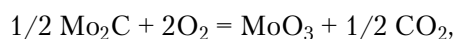


Рис. 4. Дериватограммы закоксованных катализаторов MoZSM-5: а – микропористый (БКА); б – микро-мезопористых (БКА); в – микропористый (ГМДА); г – микро-мезопористый (ГМДА)

Исходя из стехиометрии реакции окисления карбида Мо:



и принимая массу карбида Мо за 100%, получаем, что в результате реакции с образованием MoO_3 масса должна увеличиться на 38.5%. Для катализатора, содержащего 4% мас. Мо, при окислении карбида Мо прирост массы может составить: $0.04 \cdot 38.5\% \text{ мас.} = 1.54\% \text{ мас.}$

Увеличение массы за счет окисления карбида Мо компенсируется ее уменьшением вследствие выгорания низкотемпературной формы углеродистых отложений, которые депонировались на карбиде Мо и рядом с ним¹³. Отсюда следует, что в испытуемых катализаторах может образовываться до 1.54% мас. низкотемпературного кокса, как в случае микропористого ГМДА-катализатора, масса которого в интервале температур от 335 до 444 °С не изменяется. Для микро-мезопористого образца (БКА) количество низкотемпературной формы кокса можно оценить, как 1.54–0.32 % мас. (наблюдаемый прирост его массы, табл. 3, 1.22% мас.).

Проведенные таким образом оценки содержания низкотемпературного кокса в изученных

образцах приведены в табл. 3. Как видно, у микро-мезопористых катализаторов этой формы кокса образуется меньше по сравнению с микропористыми. Также на БКА-катализаторах ее образуется меньше по сравнению с ГМДА-катализаторами. Это согласуется с результатами каталитических испытаний, показавшими, что лучше работают те катализаторы, у которых меньше низкотемпературной формы углеродистых отложений.

Возможно, процессы окисления карбида Мо и выгорания низкотемпературной формы продуктов уплотнения не завершаются полностью к 444 °С, но экспериментально методом термогравиметрии обнаруживаются в рассматриваемом диапазоне между десорбцией воды и выгоранием основного количества кокса. Во всяком случае, удастся найти дополнительное количество углеродистых отложений к тому, которое экспериментально регистрируется при более высоких температурах.

При дальнейшем повышении температуры на всех образцах происходит выгорание основного количества коксовых отложений, они состоят из полиароматических углеводородов (ПАУ), образующихся на поверхности и в порах цеолита^{13, 14}.

Для катализаторов, полученных с использованием БКА, на микро-мезопористом образце, по сравнению с микропористым (табл. 3, рис. 4а,б), количество углеродистых отложений увеличилось с 5.81 до 8.95 % мас. и повысились температуры экзотермических эффектов с 539 до 558 °С, а также максимумов их выгорания на кривых ДТГ с 544 до 564 °С.

В случае использования при получении катализаторов ГМДА наблюдается более сильное их зауглероживание по сравнению с катализаторами с БКА (рис. 4, табл. 3), что, по-видимому, является причиной более быстрого снижения их активности. При этом на микропористом образце наряду с основной формой кокса с температурой экзотермического эффекта на кривой ДТА при 577 °С наблюдается наличие высокотемпературного плеча около 650 °С, а на кривой ДТГ кроме пика при 585 °С отчетливо проявляется новый пик с макси-

Таблица 3

Изменение массы отработавших в конверсии метана катализаторов в ходе синхронного термического анализа в атмосфере воздуха

Катализатор	Температура, °С			
	до 335	335–444	335–444	444–700
	Изменение массы, %			
	вода	окисление карбида Мо и удаление кокса	низкотемпературный кокс	основной кокс
4% MoZSM-5 (БКА)	– 2.06	+ 0.08	– 1.46	– 5.81
4% Mo/ZSM-5/1%С (БКА)	– 1.25	+ 0.32	– 1.22	– 8.95
4% MoZSM-5 (ГМДА)	– 2.46	0	– 1.54	– 8.17
4% Mo/ZSM-5/1%С (ГМДА)	– 1.85	+ 0.20	– 1.34	– 10.63

мумом при 650 °С. Наличие второго пика указывает на существенное различие продуктов уплотнения, образующихся на этом образце, по степени их конденсации. Поскольку этой высококонденсированной формы не наблюдается у БКА-катализатора, проявляющего более высокую активность, быстрая потеря активности ГМДА-катализатора, вероятно, может быть связана с образованием этой более конденсированной формы кокса.

Формирование дополнительной мезопористой структуры в цеолите, синтезированном с ГМДА, увеличивает производительность катализатора (рис. 1а), при этом количество образовавшихся углеродистых отложений повышается до 10.63% мас. (табл. 3). Большое количество кокса вызывает уширение основного экзотермического эффекта на кривой ДТА и пика с максимумом при 588 °С на кривой ДТГ (рис. 4г), в результате чего произошло поглощение высококонденсированной формы кокса, которая наблюдалась на микропористом ГМДА катализаторе.

Данные проведенных исследований активности и стабильности полученных с использованием различных темплатов цеолитных катализаторов в процессе неокислительной конверсии метана хорошо согласуются с результатами по изучению

природы и количества образующегося на них кокса. Так, активность микропористого катализатора (ГМДА) снижается быстрее по сравнению с микропористым образцом (БКА) из-за большей скорости образования кокса. Создание дополнительной мезопористой структуры катализаторов приводит к увеличению объема перерабатываемого сырья, в результате чего происходит большее накопление кокса. Можно предположить, что наличие дополнительных мезопор в катализаторе позволяет аккумулировать в них большее количество углеродистых отложений до создания существенных диффузионных ограничений процесса.

Таким образом, проведенные исследования показали, что создание дополнительной мезопористости приводит в случае использования ГМДА к повышению времени стабильной работы катализатора, а в случае использования БКА – к повышению активности, особенно на начальном периоде времени его работы. При этом на каталитические свойства Mo/ZSM-5 катализаторов в большей степени влияет природа темплата (гексаметилендиамин или бикарбонат аммония), используемого при синтезе цеолита, по сравнению с изменением микро-мезопористости.

Литература

1. Lunsford J. H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century // *Catalysis Today*.– 2000.– V.63.– Pp.165-174.
2. Xu Y., Bao X., Lin L. Direct conversion of methane under nonoxidative conditions // *Journal of Catalysis*.– 2003.– V.216, №1-2.– Pp.386-395.
3. Vesper G. Multiscale process intensification for catalytic partial oxidation of methane: From nanostructured catalysts to integrated reactor concepts // *Catalysis Today*.– 2010.– V.157, №1-4.– Pp.24-32.
4. Chen L., Lin L., Xu Z., Li X., Zhang T. Dehydro-oligomerization of Methane to Ethylene and Aromatics over Molybdenum/HZSM-5 Catalyst // *Journal of Catalysis*.– 1995.– V.157.– Pp.190-200.
5. Parkhomchuk E.V., Sashkina K.A., Parmon V.N. New heterogeneous catalysts based on zeolites with hierarchical pore system // *Petroleum Chemistry*.– 2016.– V.56, №3.– Pp.197-204.
6. Михайлов С.А., Мамонов Н.А., Кустов Л.М., Михайлов М.Н. Селективное превращение метана в ароматические углеводороды на крупнокристаллических мезопористых катализаторах // *Известия Академии наук. Серия химическая*.– 2017.– №11.– С.2066-2072.
7. Na K., Choi M., Ryoo R. Recent advances in the synthesis of hierarchically nanoporous zeolites // *Microporous and Mesoporous Materials*.– 2013.– V.166.– Pp.3-19.

References

1. Lunsford J. H. [Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century]. *Catalysis Today*, 2000, vol.63, pp.165-174.
2. Xu Y., Bao X., Lin L. [Direct conversion of methane under nonoxidative conditions]. *Journal of Catalysis*, 2003, vol.216, no.1-2, pp.386-395.
3. Vesper G. [Multiscale process intensification for catalytic partial oxidation of methane: From nanostructured catalysts to integrated reactor concepts]. *Catalysis Today*, 2010, vol.157, no.1-4, pp.24-32.
4. Chen L., Lin L., Xu Z., Li X., Zhang T. [Dehydro-oligomerization of Methane to Ethylene and Aromatics over Molybdenum/HZSM-5 Catalyst]. *Journal of Catalysis*, 1995, vol.157, pp.190-200.
5. Parkhomchuk E.V., Sashkina K.A., Parmon V.N. [New heterogeneous catalysts based on zeolites with hierarchical pore system]. *Petroleum Chemistry*, 2016, vol.56, no.3, pp.197-204.
6. Mikhaylov S.A., Kustov L.M., Mikhaylov M.N., Mamonov N.A. [Selective conversion of methane to aromatic hydrocarbons on large crystallite zeolite catalysts with mesoporous structure]. *Russian Chemical Bulletin*, 2017, vol.66, no.11, pp.2066-2072.
7. Na K., Choi M., Ryoo R. [Recent advances in the synthesis of hierarchically nanoporous zeolites]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, vol.166, pp.3-19.

8. Schmidt I., Christensen C.H., Hasselriis P., Kustova M.Yu., Brorson V., Dahl S., Johannsen K., Christensen C.H. Mesoporous zeolite single crystals for catalytic hydrocarbon conversion // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2005. – V.158. – Pp.1247-1253.
9. Liu H., Kan Q. Improved performance of hierarchical porous Mo/H-IM-5 catalyst in methane non-oxidative aromatization // *Applied Petrochemical Research*. – 2017. – V.7. – Pp.97-105.
10. Christensen C.H., Johannsen K., Schmidt I., Christensen C.H. Catalytic Benzene Alkylation over Mesoporous Zeolite Single Crystals: Improving Activity and Selectivity with a New Family of Porous Materials // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – V.125. – Pp.13370-13371.
11. Peng P. Gao H. X., Yan Z-F., Mintova S. Diffusion and catalyst efficiency in hierarchical zeolite catalysts // *National Science Review*. – 2020. – V.7, №11. – Pp.1726-1742.
12. Shukla, D. B., Pandya, V. Estimation of Crystalline Phase in ZSM-5 Zeolites by Infrared Spectroscopy // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 1983. – V.44 (2). – Pp.147-154.
13. Stepanov A.A., Korobitsyna L.L., Vosmerikov A.V. State-of-the-Art and Achievements in the Catalytic Conversion of Natural Gas into Valuable Chemicals // *Catalysis in Industry*. – 2022. – V.14, №1. – Pp.11-30.
14. Song Y., Zhang Q., Xu Y., Zhang Y., Matsuoka K., Zhang Z.-G. Coke accumulation and deactivation behavior of microzeolite-based Mo/ZSM-5 in the non-oxidative methane aromatization under cyclic CH₄-H₂ feed switch mode // *Appl. Catal. A: General*. – 2017. – V.530. – Pp.12-20.
8. Schmidt I., Christensen C.H., Hasselriis P., Kustova M.Yu., Brorson V., Dahl S., Johannsen K., Christensen C.H. [Mesoporous zeolite single crystals for catalytic hydrocarbon conversion]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2005, vol.158, pp.1247-1253.
9. Liu H., Kan Q. [Improved performance of hierarchical porous Mo/H-IM-5 catalyst in methane non-oxidative aromatization]. *Applied Petrochemical Research*, 2017, vol.7, pp.97-105.
10. Christensen C.H., Johannsen K., Schmidt I., Christensen C.H. [Catalytic Benzene Alkylation over Mesoporous Zeolite Single Crystals: Improving Activity and Selectivity with a New Family of Porous Materials]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, vol.125, pp.13370-13371.
11. Peng P. Gao H. X., Yan Z-F., Mintova S. [Diffusion and catalyst efficiency in hierarchical zeolite catalysts]. *National Science Review*, 2020, vol.7, no.11, pp.1726-1742.
12. Shukla D. B., Pandya V. [Estimation of Crystalline Phase in ZSM-5 Zeolites by Infrared Spectroscopy]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1983, vol.44, no.2, pp.147-154.
13. Stepanov A.A., Korobitsyna L.L., Vosmerikov A.V. [State-of-the-Art and Achievements in the Catalytic Conversion of Natural Gas into Valuable Chemicals]. *Catalysis in Industry*, 2022, vol.14, no.1., pp.11-30.
14. Song Y., Zhang Q., Xu Y., Zhang Y., Matsuoka K., Zhang Z.-G. [Coke accumulation and deactivation behavior of microzeolite-based Mo/ZSM-5 in the non-oxidative methane aromatization under cyclic CH₄-H₂ feed switch mode]. *Appl. Catal. A: General*, 2017, vol.530, pp.12-20.